

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-205498

⑪ Int. Cl.³
C 11 D 1/10

識別記号
C E B

庁内整理番号
7419-4H

⑬ 公開 昭和57年(1982)12月16日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 9 頁)

⑭ 液体洗浄剤組成物

地5号

⑮ 特 願 昭56-89928

⑯ 出 願 昭56(1981)6月11日

⑰ 発 明 者 大野透

東京都世田谷区鎌田1丁目15番

⑱ 出 願 人 ライオン株式会社

東京都墨田区本所1丁目3番7号

⑲ 代 理 人 弁理士 鈴江武彦 外2名

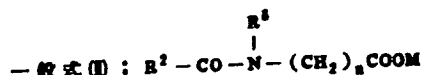
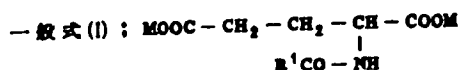
明 細 書

1. 発明の名称

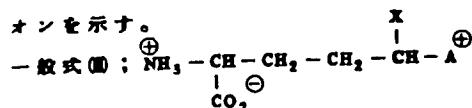
液体洗浄剤組成物

2. 特許請求の範囲

下記一般式(I)で表わされるN-アシルグルタミン酸塩と、下記一般式(II)で表わされるN-アシルアミノ酸塩を含有し、(I)/(II)の重量比が9/1~2/8である液体洗浄剤組成物。



(但し、 R^1 、 R^2 は炭素数9~15の飽和または不飽和アルキル基を示し、 R^3 は炭素数1~4の直鎖または分枝鎖アルキル基、または水素を示し、 n は1または2の数を示し、そしてMは下記一般式(III)で示される塩基性アミノ酸の陽イオンを示す。



直し、XはHまたはOHを示し、Aは $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ 、 $-\text{NH}-\text{C}(\text{NH}_2)_2$ 、または $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$ を示す。)

3. 発明の詳細な説明

本発明は低温安定性に優れ、かつ皮膚刺激性の少ない液体洗浄剤組成物に関する。

従来、ライトグーティ-合成洗剤においては、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムや高級アルコール硫酸エステルトリエタノールアミン塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウムなどが、主要活性剤として使用されて来たが、これらの合成洗剤は、皮膚刺激性を有し、その改良が、強く望まれている。

また、シャンプーでは、これらの界面活性剤を使用すると、洗浄力が強いので、洗髪後の毛髪が、なめらかさを失ない、ベサついて来るなどの欠点もある。

この様に、皮膚に対する作用は、一般に陰イオン性界面活性剤が強く、非イオン性界面活性

剤では弱い傾向にある。

ここで言う、皮膚刺激とは、皮膚角質層を主体とした乾燥性落屑性変化を意味するもので発赤などの炎症性変化を意味する皮膚刺激性とは異なるものである。

皮膚刺激の少ない界面活性剤として非イオン性界面活性剤例えばグリセリン高級脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェノール、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、シロキサン高級脂肪酸エステル、ソルビタン高級脂肪酸エステルがあげられるが、低刺激性ではあるものの、泡立ちが悪く、シャンプーや洗顔石けん、台所洗剤の要求を満足することができない。

この様な泡立ちの悪さを改良し、かつ低刺激である活性剤として、最近アミノ酸のアシル化物が開発され興味をひいている。例えば、アミノ酸の一種であるザルコシン(メチルグリシン)のアシル化物であるN-アシルザルコシネート、N-メチル-β-アラニンのアシル化物であるN-アシル-N-メチル-β-アラニネート、

また、グルタミン酸のアシル化物であるアシル化グルタミン酸塩などがある。しかし、これらの活性剤は、単独では溶解性が悪く、また弱酸性においてはN-アシルザルコシネート、N-メチル-β-アラニネートは、白色沈殿を生じ、泡立ちも低下する。

N-アシルグルタミン酸塩は、アルカリ金属塩として使用する場合には、低温において、結晶の析出や、にどりが生じるため、固形洗剤、クリーム状洗剤に应用が限定される。

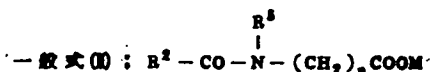
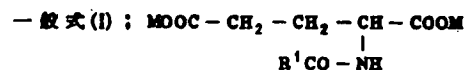
溶解性を改良する為には、高級アルコール硫酸エステルトリエタノールアミン塩や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩などとの併用が必要であった。この為、N-アシルグルタミン酸塩の特長である皮膚に対するマイルド性も低下し、低温安定性の改良法としては適切とは思われない。

一般に、溶解性の改良方法としては、ナトリウム、カリウム塩などに代えて、トリエタノールアミン、アンモニウム塩等を使用する方法が

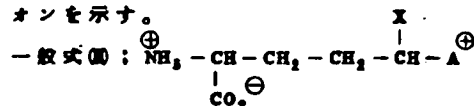
採用されている。しかし、アンモニウム塩は長期保存され、pHが上昇した場合には、アンモニア臭を生じ香粧品原料としては適切でなく、またトリエタノールアミン塩は高温に1~2ヶ月保存されると、変色するなどの欠点を有し、好ましくない。また、別の改良方法として、エタノールやプロピレングリコールなどの溶剤を添加することも広く行なわれているが、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどの場合とは異なり、N-アシルグルタミン酸塩などのカルボン酸型活性剤の溶解性改良方法としては、適切ではない。また、特開昭56-28297には、N-アシルグルタミン酸の塩基性アミノ酸塩とイミダゾリン型両性活性剤、アミドアミン型両性活性剤による低温安定性が改良された水性洗剤組成物の開示があるが、この方法は、トリエタノールアミン塩を用いた場合と同様に高温に1~2ヶ月又は通常の条件下で長期保存されると変色するなどの欠点を有し、

好ましくない。

本発明の目的は低温安定性がすぐれかつ皮膚にマイルドな液体洗剤組成物を提供することであり、この目的は下記一般式(I)で表わされるN-アシルグルタミン酸塩と、下記一般式(II)で表わされるN-アシルアミノ酸塩を含有し、(I)/(II)の重量比が9/1~2/8である液体洗剤組成物によって達成される。



(但し、R¹、R²は炭素数9~15の飽和または不飽和アルキル基を示し、R³は炭素数1~4の直鎖または分枝鎖アルキル基、または水素を示し、nは1または2の数を示し、そしてMは下記一般式(III)で示される塩基性アミノ酸の陽イオンを示す。



但し、XはHまたはOHを示し、Aは $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ 、 $-\text{NH}-\begin{matrix} \text{NH} \\ \diagup \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ 、または

$$-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2 \text{を示す。}$$

本発明の第1の必須成分である、上記一般式(I)で表わされるN-アシルグルタミン酸塩は、光学活性体、ラセミ体の種類を問わず、いずれも略々同程度の効果を示す。好ましいN-アシルグルタミン酸塩としては、N-ラウロイルグルタミン酸；N-ミリスティルグルタミン酸；N-パルミトイルグルタミン酸；ヤシ油脂肪酸、硬化牛脂脂肪酸の低炭素数留分、および高炭素数留分を除去した残りの脂肪酸から合成されたN-アシルグルタミン酸；またはこれらのN-アシルグルタミン酸の混合物のそれぞれ塩基性アミノ酸塩であり、具体的には、例えば下記に示すものである。N-ラウロイルグルタミン酸リジン、N-ミリスティルグルタミン酸アルギニン、N-パルミトイルグルタミン酸ヒドロキシリジン、N-ラウロイルグルタミン酸オルニ

チン；N-パルミトイルグリシン、またはこれらの混合物のそれぞれ塩基性アミノ酸塩である。

これら、N-アシルアミノ酸塩の具体例としては例えば下記に示すものである。N-ラウロイルアルギニンリジン、N-ラウロイルアルギニンアルギニン、N-ラウロイルアルギニンヒドロキシリジン、N-ラウロイルアルギニンオルニチン、N-ラウロイルアルギニンシトルリン、等。

この、N-アシルアミノ酸の塩基性アミノ酸塩は、容易に得られるが、製造方法の一実施態様は以下に示すとうりである。N-アシルアミノ酸の塩基性アミノ酸は、N-アシルグルタミン酸の塩基性アミノ酸塩と、同様な方法で合成されるが、例えば、アルコシンを脂肪酸クロライドでアシル化した後、70～80℃に加熱した塩基性アミノ酸水溶液で中和する事によって得られる。

本発明の最も重要な条件である一般式(I)、(II)

チン、N-ラウロイルグルタミン酸シトルリン等。

このN-アシルグルタミン酸の塩基性アミノ酸塩は容易に得られるが、製造方法の一実施態様は以下に示すとうりである。N-アシルグルタミン酸の塩基性アミノ酸は、グルタミン酸を脂肪酸クロライドなどによってアシル化して得られるN-アシルグルタミン酸を70～80℃に加熱した塩基性アミノ酸水溶液で中和することによって得られる。

本発明の第2の必須成分である一般式(II)で表わされるN-アシルアミノ酸塩としては、N-ラウロイルN-エチルグリシン；N-ラウロイルN-イソプロピルグリシン；N-ラウロイルアルコシン；N-ミリスティルアルコシン；N-パルミトイルアルコシン；N-ラウロイルN-メチルベータアラニン；N-ラウロイルN-エチルベータアラニン；N-ミリスティルベータアラニン；N-パルミトイルベータアラニン；N-ラウロイルグリシン；N-ミリスティル

で表わされるN-アシルグルタミン酸塩とN-アシルアミノ酸塩の比率(重量)は、(I)/(II) = 9/1～2/8であり、好ましくは、7/3～4/8の範囲である。

(I)/(II)の比率が、9/1を超えると、低温(-5℃)における安定性が劣り、又、(I)/(II)の比率が、2/8未満であると、上記同様に低温(-5℃)における安定性が劣る。

本発明の上記一般式(I)および(II)で表わされるN-アシルグルタミン酸塩とN-アシルアミノ酸塩を構成する(中和する)塩基性アミノ酸は、リジン、ヒドロキシリジン、オルニチン、アルギニン、シトルリンから選ばれる少なくとも1種で、これらの塩基性アミノ酸は光学活性体、ラセミ体のいずれでもよい。

本発明の組成物は上述した必須成分の他にたとえば通常シャンプーや洗剤石ケン、台所洗剤に添加される陰イオン、陽イオン、非イオン、両性のそれぞれ界面活性剤；及びBHT、α-トコフェロールなどの酸化防止剤；2-ヒドロキ

シー・エー・メトキシベンゾフェノンなどの紫外線吸収剤；EDTA、クエン酸、リンゴ酸などの有機キレート剤；安息香酸ナトリウム、メチルパラベン、フェノキシエタノールなどの防腐剤；ヤシ油脂防酸ジエタノールアミドポリエチレングリコールジステアリン酸エステルなどの増粘剤は本発明の目的、効果に影響のない範囲で配合することができる。

本発明の液体洗剤組成物は、このまゝあるいは、前述の任意の成分等を適宜選択配合することにより、台所洗剤、シャンプー、ボディシャンプー、ヘビーデューティ液体洗剤、洗顔石けん等の用途に用いることができる。

本発明の液体洗剤組成物は、長期低温に保存しても、低温安定性に優れ、かつ皮膚に対してもマイルドであるすぐれた特徴を有している。

次に、本発明を以下の試験例に基づいてさらに具体的に説明する。なお、それに先立って試験例で採用した試験方法、評価方法の概要を説明する。

olarimeterにて、円偏光二色性を測定し、分子消円率(θ)を求めた。ちなみに未変性の牛血清アルブミンの分子消円率は、 $-11.3 \times 10^4 \text{ deg cm}^2 / \text{decimol}$ であった。

(表中の数値単位は $-[\theta] \times 10^{-4}$ で示す)

また、分子消円率が牛血清アルブミンと同等であり、変性を示さないものでは皮膚刺激もほとんどないことが確認されている。

起泡力

調整された液体洗剤組成物の6%水溶液20ml(25℃)を100mlシリンダーに採取し、人工汚水として液体ラノリン0.2%を加え、10秒間に20回振盪し、1分後の泡容積(ml)を測定した。

透明性

液体洗剤組成物を調整し、-5℃で、24時間、48時間保存し、目視判定した。

○：透明

△：わずかに濁る

×：白濁し、不透明

皮膚刺激性については、下記の(1)、(2)の方法を用い評価を行なった。

(1)皮膚刺激性

テストー10名により液体洗剤組成物1%水溶液(35℃)を用い、手による浸漬試験、即ち1分毎の浸漬-乾燥操作を15回行ない、24時間後皮膚を視覚判定し、皮膚荒れの程度を判定する。

○：皮膚あれほとんどなし

△：皮膚の角質表層に一部乾燥落屑性変化あり

×：3割以上に乾燥落屑性変化あり

(2)皮膚刺激性

皮膚刺激性の評価は牛血清アルブミンの分子消円率(BSA分子消円率)をインジケーターとし、これを次の方法で測定した。

BSA分子消円率測定法

牛血清アルブミン100ppmと各試料溶液を混合後、50mMとなるよう磷酸ナトリウム緩衝液を添加し、25℃に於てJASCO CD Spectrop-

変色度

調整された洗剤組成物を60℃、2週間の促進試験条件で保存し、420nmにおける吸光度を測定し、次式により算出した。

$$\text{変色度} = \frac{I_t - I_0}{I_0}$$

I_t ：60℃、1ヶ月経日後の吸光度

I_0 ：60℃、1ヶ月経日前の吸光度

変色度が1.1以上の場合には商品価値上問題があり、好ましくない。

臭気

調整された洗剤組成物を60℃、2週間の促進試験条件で保存し、アンモニア臭の有無を判定した。

○：アンモニア臭なし

×：あり

試験例1

下表表-1に示す組成を有する10種の液体洗剤組成物を調整し、性能を試験した。ただし尿素は-5℃における凝固を防止する目的で

3 多添加した。結果を同表に示す。なお、配合量は重量%であり(他の試験例でも同様)、そして例1~例3は下記の物質を示す。

- 例1: ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム(平均EO付加モル数: \bar{P}
= 3, アルキル基(R): $C_{12}/C_{18} = 1/1$)
例2: ヤシ油アルコール硫酸エステルトリエタノールアミン塩
例3: 2-ヤシアルキル-N-カルボキシエチルイミダゾリニウムメタインナトリウム

表 - 1

実施例 比較例											1
	1	2	3	4	5	6	7	8	9		
AES - Na 例1	15										
AS - TEA 例2		15									
N-ラウロイルグルタミン酸ナトリウム			15								
N-ラウロイルグルタミン酸アンモニウム				15							
N-ラウロイルグルタミン酸トリエタノールアミン					15						
N-ラウロイルグルタミン酸アルギニン						15			10	7.5	
N-ラウロイルグルコシドナトリウム							15				
N-ラウロイルグルコシドアルギニン								15		7.5	
イミダゾリニウムメタイン 例3									5		
尿 索	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
pH(クエン酸, NaOH調整)	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
精 製 水	← 残 部 →										
皮膚刺激性(官能評価)	×	×	○	○	○	○	△	△	○	○	
BSA分子内率評価	9.3	9.0	11.3	11.3	11.3	11.3	10.3	10.3	11.3	11.3	
透 明 性 (-5℃)	24時間	○	○	×	○	○	○	×	○	○	○
	48時間	○	○	×	○	○	△	×	△	○	○
臭 気	○	○	○	×	○	○	○	○	○	○	○
変 色 度	0.3	1.3	0.3	0.7	1.5	0.5	0.3	0.5	1.7	0.5	

表-1より明らかのように、アシルグルタミン酸ナトリウムが添加されている比較例3は $AE8 - Na$ 、 $AB - TEA$ をそれぞれ配合されている比較例1および2に比べて皮膚に対してマイルドである利点があるが透明性が劣っている。またアシルグルタミン酸のアモニウム塩が配合されている比較例4は臭気とする欠点があり、アシルグルタミン酸のトリエタノールアミン塩が配合されている比較例5は変色度が劣っている。また比較例6、8および9はそれぞれ本発明の第1又は第2の必須成分を単独で配合されているが2つの必須成分を組合されていないため、評価基準の少なくとも一つを満足できない。これに対し本発明の実施例1は全ての評価基準を満足する。

試験例2

下記表-2に示す10種の液体洗浄剤組成物を調整し、性能を試験した。ただし尿素は-5℃における凝固を防止する目的で3%添加されている。結果を同表に示す。

表 - 2

実施例 比較例										
	10	2	3	4	11	12	5	6	7	13
N-ラウロイルグルタミン酸アルギニン	20	18	10	4	2					
N-ミリスチルグルタミン酸リジン						20	18	10	4	2
N-ミリスチルアルコシルアルギニン		2	10	16	18					
N-ミリスチルアルコシルリジン							2	10	16	18
尿 素	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
pH(クエン酸、NaOHで調整)	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
(I)/(II) 重 量 比	20/0	9/1	1/1	2/8	1/9	20/0	9/1	1/1	2/8	1/9
精 製 水	残 部									
透明性(-5℃)24時間	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
透明性(-5℃)48時間	△	○	○	○	△	△	○	○	○	△

表-2に示される様にN-アシルグルタミン酸塩基性アミノ酸塩(Ⅰ)とN-アシルグルコシン酸塩基性アミノ酸塩に代表されるN-アシルアミノ酸塩(Ⅱ)との重量比率は(Ⅰ)/(Ⅱ)=9/1~2/8の範囲内(実施例2~7)で透明性が良好であり、この範囲をはずれる(比較例10~13)と劣化し、好ましくない。

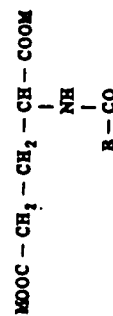
試験例3

下記表-3に示す6種の液体洗淨剤組成物を調製し、性能を試験した。ただし尿素は-5℃における凝固を防止する目的で8%添加されている。結果を同表に示す。

表-3

実施例 比較例	14	8	9	10	11	15
N-アシルグルタミン酸 リジン	例4	8.5				
	例5		8.5			
	例6			8.5		
	例7				8.5	
	例8					8.5
	例9					8.5
N-アシルグルタミン酸 グリシン		8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
尿	8	3	3	3	3	3
pH(クエン酸/NaOH調整)	7	7	7	7	7	7
精製水	→ 残部 ←					
透明性	○	○	○	○	○	×
(-5℃)	○	○	○	○	○	×
泡立ち(ml)	55	70	75	80	75	45

(注) N-アシルグルタミン酸リジンは下記構造式を有する。



但し、Rはリジンを、そしてRは例4~例9で示されるアルキル基を示す。



表-3に示される様にN-アシルグルタミン酸塩の脂肪酸残基(R-C-)のRの炭素数が7以下では低温安定性は良好であるが泡立ちが劣り、また17以上では低温安定性、泡立ち共に劣るため好ましくない。

試験例4

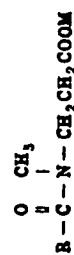
下記表4に示す6種の液体洗淨剤組成物を調製し、性能を試験した。ただし尿素は-5℃にかけると凝固を防止する目的で3%添加されている。結果を同表に示す。

表-4

試験例 比較例	16	12	13	14	15	17
N-ラウロイルグルタミン酸ナトリウム	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
N-10	8.5					
N-11		8.5				
N-12			8.5			
N-13				8.5		
N-14					8.5	
N-15						8.5
尿素	3	3	3	3	3	3
pH(クエン酸/NaOH調整)	6	6	6	6	6	6
精製水						
透明性	○	○	○	○	○	×
(-5℃)	○	○	○	○	○	○
泡立ち (ml)	50	70	75	75	70	45

(注) N-アシル-N-アシルアルキルβ-アラニン酸アルミニウムは下

記構造式を有する。



但し、Mはアルミニウムを、そしてRは第10～第15で示されるアルキル基を示す。

第10: R = C₁₀H₂₁-

第11: R = C₁₁H₂₃-

第12: R = C₁₂H₂₅-

第13: R = C₁₃H₂₇-

第14: R = C₁₄H₂₉-

第15: R = C₁₅H₃₁-

表-4に示される様にN-アシル-N-アルキルβ-アラニン酸オルニチンの脂肪酸残基

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{R}-\text{C}-) \end{array}$$
 のRの炭素数が7以下では低温安定性は良好であるが、泡立ちは劣り、また17以上では低温安定性、泡立ち共に劣るため好ましくない。

試験例5

下記表-5に示すコンディショニングシャンプー組成物を調製し、その性能を評価した。この組成物はクエン酸でpH6に調整されている。

表 - 5

組 成	配合量
ラウロイルグルタミン酸アルギニン	15
ラウロイルアルコシリン酸アルギニン	5
PEG φ9000 ジステアリン酸エステル	1
カチオン化セルロース	0.5
2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン	0.2
EDTA - 2Na	0.1
香 料	0.5
精 製 水	残 部

上記組成物は泡立치가優れ、皮膚に対する作用が温和であり、コンディショニング性が優れ、かつ低温安定性が良好であった。

試験例6

下記表-6に示す洗髪石ケン組成物を調製し、その性能を評価した。この組成物はクエン酸でpH6に調整されている。

表 - 6

組 成	配合量
ラウロイルグルタミン酸アルギニン	15
ラウロイルアルコシリン酸リジン	5
ピロリドンカルボン酸ナトリウム	1
ポリオキシエチレン脂肪アルコールエーテル(P=20)	8
安息香酸ナトリウム	1
香 料	0.1
EDTA - 2Na	0.1
精 製 水	残 部

上記組成物は試験例5と同様のすぐれた性能を示した。

試験例7

下記表-7に示す台所洗剤組成物を調製し、その性能を評価した。この組成物はクエン酸でpH6に調整されている。

表 - 7

組 成	配合量
ラウロイルグルタミン酸アルギニン	10
ミリストイルキータアラニン酸リジン	10
AES - Na (P=5)	10
PEG φ9000 ジステアリン酸エステル	0.5
尿 素	5
安息香酸ナトリウム	0.5
香 料	0.1
精 製 水	残 部

上記組成物は試験例5と同様のすぐれた性能を示した。

出願人代理人 弁理士 鈴 江 武 彦